



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 226 004 A1

4(51) C 09 K 19/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 K / 256 778 6

(22) 17.11.83

(44) 14.08.85

(71) Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 4020 Halle (S.), Universitätsplatz 10, DD

(72) Kresse, Horst, Dr. sc. Dipl.-Chem.; Rabenstein, Petra, Dipl.-Chem.; Weißflog, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Demus, Dietrich, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Nematische flüssig-kristalline Gemische

(57) Nematische flüssig-kristalline Gemische werden auf Grund ihrer dielektrischen und optischen Anisotropie in optoelektronischen Bauelementen zur Modulation des durchgehenden oder zurückgeworfenen Lichtes sowie zur farbigen oder schwarz-weißen Wiedergabe von Ziffern, Zeichen und Bildern eingesetzt. Das Ziel der Erfindung besteht in der Anwendung neuer Flüssigkristallgemische, die niedrige Relaxationsfrequenzen aufweisen, in elektrooptischen Anordnungen. Erfindungsgemäß werden flüssig-kristalline Gemische verwendet, die von 0,1 bis zu 60 Mol.-% 4-[4(4-Subst.-benzoyloxy)-benzoyloxy]-benzyliden-malonsäure-di-ester enthalten. Den erfindungsgemäßen Gemischen können auch nicht-flüssig-kristalline Substanzen, insbesondere Farbstoffe zugesetzt werden.

Nematische flüssig-kristalline Gemische

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft nematische flüssig-kristalline Gemische für elektrooptische Anordnungen zur Modulation des durch-
5 gehenden oder zurückgeworfenen Lichtes sowie zur farbigen oder schwarz-weißen Anzeige von Ziffern, Zeichen und bewegten oder unbewegten Bildern.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß flüssig-kristalline Substanzen zur Modu-
10 lation von Licht sowie zur Anzeige von Meßwerten oder zur Wiedergabe von Informationen eingesetzt werden können. Diese Verfahren beruhen darauf, daß die Vorzugsorientierung in dünnen Schichten der flüssig-kristallinen Substanz durch Anlegen eines elektrischen Feldes verändert werden kann. Mit die-
15 ser Orientierungsänderung ist eine Veränderung des optischen Verhaltens (Doppelbrechung, Drehvermögen, Lichtabsorption) verbunden. Je nach der, durch eine spezielle Vorbehandlung der einschließenden Elektroden oder durch Zugabe geeigneter Substanzen, erzielten Ausgangsorientierung, der dielektri-
20 schen Anisotropie, der Leitfähigkeit, dem Dichroismus sowie der Stärke, Frequenz und Richtung des angelegten elektrischen Feldes werden verschiedenartige elektrooptische Effekte beobachtet und technisch genutzt /M. Tobias: International Handbook of Liquid Crystal Displays 1975-1976, Ovum Ltd.,
25 London 1976; G. Meier, E. Sackmann, J.G. Grabmaier: Application of Liquid Crystals, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1975/.

17.NOV.1983*130063

So beruht ein bekanntes Verfahren darauf, daß durch Anlegen eines elektrischen Feldes das optische Drehvermögen einer Schicht mit verdrehter Struktur aufgehoben und damit zwischen parallelen (gekreuzten) Polarisatoren Durchlässigkeit
5 (Auslöschung) für eingestrahltetes Licht gefunden wird / M. Schadt, W. Helfrich: Applied Physics Letters 18, 127 (1971)/. Bei einem anderen bekannten Verfahren wird die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Anisotropie einer nematischen Substanz ausgenutzt, um die Schaltzeiten erheblich zu ver-
10 kürzen /H.K. Bücher, R.T. Klingbiel, J.P. van Meter: Appl. Phys. Lett. 25, 186 (1974)/. Bei Frequenzen $f \ll f_R$ (f_R -Relaxationsfrequenz) ist die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon_{01}$ positiv, während bei $f \gg f_R$ die negative dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon_{02}$ gemessen wird. Zur Vermeidung hoher kapazitiver
15 Ströme muß f_R möglichst gering sein. Die bisher tiefsten Relaxationsfrequenzen einer nematischen Mischung betragen bei 22 °C: 1,2 kHz und bei 35 °C: 7 kHz / (M. Schadt, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 89, 77 (1982)/.

Je nach dem zugrundeliegenden elektrooptischen Effekt müssen
20 die eingesetzten Substanzen bestimmte Anforderungen hinsichtlich ihres Schmelz- und Klärpunktes, ihrer Viskosität, chemischen und thermischen Stabilität, Leitfähigkeit, dielektrischen Anisotropie sowie dielektrischen Relaxationsfrequenzen aufweisen. Reine Substanzen, die alle diese Anforderungen
25 gleichzeitig erfüllen, sind nicht verfügbar. Deshalb werden Mischungen verschiedener Substanzen verwendet. Infolge beschränkter Mischbarkeit können jedoch nicht beliebige Substanzen kombiniert werden.

Ziel der Erfindung

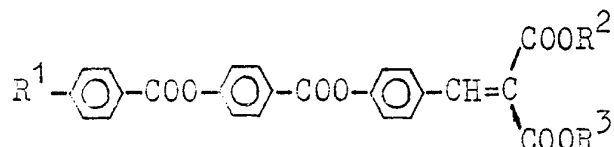
30 Ziel der Erfindung sind Flüssigkristallgemische für optoelektronische Bauelemente insbesondere mit Zweifrequenzansteuerung, die niedrige Relaxationsfrequenzen aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, geeignete Substanzen, die die
35 Relaxationsfrequenzen von kristallin-flüssigen nematischen

Gemischen erniedrigen, aufzufinden.

Es wurde gefunden, daß nematische kristallin-flüssige Gemische, welche einen oder mehrere Vertreter der Substanzklasse der 4[4(4-Subst.-benzoyloxy)-benzoyloxy]-benzyliden-malonsäure-di-ester mit der allgemeinen Formel

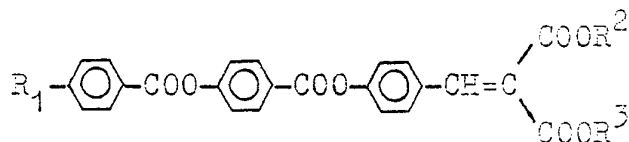


wobei R^1 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}-$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}-$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}-$, $-\text{CN}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NC}_m\text{H}_{2m+1}$ sowie R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Alkylgruppen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$ bzw. ω -Cyanoalkylgruppen - $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{CN}$ mit $n, m = 1$ bis 12 bezeichnen in Mengen von 0,1 bis zu 60 mol% enthalten, für optoelektronische Bauelemente, insbesondere solchen mit Zweifrequenzansteuerung, sehr gut geeignet sind. Die 4-[4-(4-Subst.-benzoyloxy)-benzoyloxy]-benzyliden-malonsäure-di-ester sind farblose Substanzen mit hoher chemischer und thermischer Stabilität. Im reinen Zustand besitzen sie smektische Phasen (s.Tab. 1), die jedoch durch die geeigneten Mischungspartner unterdrückt sind.

Diesen Gemischen können je nach Anwendungszweck nicht flüssig-kristalline Stoffe, insbesondere Farbstoffe, zugemischt werden.

Tabelle 1

Umwandlungstemperaturen der Verbindungen



	R_1	R_2	R_3	K	S_A	N	is
25	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$	CH_3	CH_3	. 102	. 127	. 162	.
	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$	C_2H_5	C_2H_5	. 105	. 112	. 146	.
	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$	C_3H_7	C_3H_7	. 68	. 101	. 151	.
	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$	C_4H_9	C_4H_9	. 69	. 94	. 117	.

Forts. Tab. 1

	R_1	R_2	R_3	K	S_A	N	is
	$C_8H_{17}O$	C_5H_{11}	C_5H_{11}	. 54	. 88	. 110	.
	$C_8H_{17}O$	C_6H_{13}	C_6H_{13}	. 52	. 86	. 102	.
5	$C_8H_{17}O$	C_7H_{15}	C_7H_{15}	. 61	. 85	. 99	.
	$C_8H_{17}O$	C_8H_{17}	C_8H_{17}	. 60	. 85	. 95	.
	$C_8H_{17}O$	C_9H_{19}	C_9H_{19}	. 59	. 87	. 94	.
	$C_8H_{17}O$	$C_{10}H_{21}$	$C_{10}H_{21}$	. 63	. 84	. 91	.
	$C_8H_{17}O$	$C_{11}H_{23}$	$C_{11}H_{23}$	. 60	. 84	. 90	.
10	$C_8H_{17}O$	$C_{12}H_{25}$	$C_{12}H_{25}$	. 67	. 84	. 89	.
	$C_9H_{19}O$	C_5H_{11}	C_5H_{11}	. 70	. 88	. 107	.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ein Gemisch von

15 40 mol% 4[4(4-n-Octyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy]-benzyliden-malonsäure-di-n-decylester und

60 mol% 2n-Heptyl-1,4-bis-(4-n-octyloxybenzoyloxy)-benzen hat einen Schmelzpunkt von 47 °C und einen Klärpunkt von 78 °C. Bei 47 °C ist die dielektrische Relaxationsfrequenz

20 $f_R = 7$ kHz und $\Delta\epsilon_{01} = +0,60$. Die dielektrische Anisotropie nach Durchschreiten des niederfrequenten Absorptionsgebietes beträgt $\Delta\epsilon_{02} = -1,40$. Bei 57 °C betragen $\Delta\epsilon_{01} = +0,55$, $\Delta\epsilon_{02} = +1,35$ und $f_R = 23$ kHz. Die auf 22 °C extrapolierte Relaxationsfrequenz beträgt $f_R = 250$ Hz.

25 Beispiel 2

Es wird ein Gemisch folgender Zusammensetzung hergestellt:

17,5 mol% 4[4(4-n-Octyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy]-benzyliden-malonsäure-di-n-decylester,

32,5 mol% 4[4(4-n-Octyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy]-benzyliden-malonsäure-di-n-hexylester

20 mol% 2-n-Heptyl-1,4-bis-(4-n-octyloxybenzoyloxy)-benzen
 30 mol% 2-n-Octyl-1,4-bis-(4-n-heptyloxybenzoyloxy)-benzen.

Dieses nematische Gemisch hat folgende Eigenschaften:

Schmelztemperatur: 32°C (unterkühlbar bis 15°C)

5 Klärtemperatur: 80°C

$\Delta\epsilon_{01} = +0,7$, $\Delta\epsilon_{02} = -1,4$, $f_R = 1,5 \text{ kHz}$ (32°C)

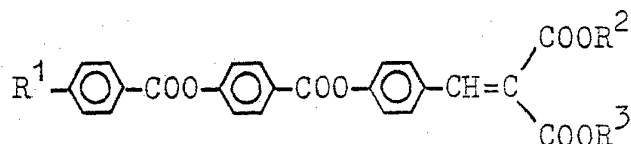
Auf 22°C extrapoliert: $f_R = 400 \text{ Hz}$

Bei einer Temperatur von $37,5^{\circ}\text{C}$ wurden folgende An- und Abklingzeiten gemessen:

		Anklingen		Abklingen	
f/Hz	U/V	t_{10}/ms	t_{90}/ms	t_{10}/ms	t_{90}/ms
50(NF)	$0 \rightarrow 15\text{NF}$	600	2100	300	6600
	$0 \rightarrow 15\text{NF}$	400	1200	200	6900
5000(NF)	$15\text{HF} \rightarrow 15\text{NF}$	1400	3400	70	230
	$20\text{HF} - 20\text{NF}$	640	1300	40	120

Erfindungsanspruch

1. Nematische kristallin-flüssige Gemische für elektrooptische Anordnungen insbesondere für Zweifrequenzansteuerung mit niedrigen Relaxationsfrequenzen, gekennzeichnet durch, daß die Gemische von 0,1 bis zu 60 mol% einen oder mehrere Vertreter der Substanzklasse der 4-[4-(4-Subst.-benzoyloxy)-benzoyloxy]-benzyliden-malonsäure-di-ester mit der allgemeinen Formel



- 10 wobei $\text{R}^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}-$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}-$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}-$, $-\text{CN}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NC}_m\text{H}_{2m+1}$, sowie R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Alkylgruppen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$ bzw. ω -Cyanoalkylgruppen $-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{CN}$ mit $n, m = 1$ bis 10 bedeuten, enthalten.

- 15 2. Nematische Gemische gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß diesen Gemischen auch nicht flüssig-kristalline Stoffe, insbesondere Farbstoffe, zugemischt werden.